

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08287910 A**

(43) Date of publication of application: **01.11.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/58

H01M 10/36

(21) Application number: **07084196**

(22) Date of filing: **10.04.95**

(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HONBOU HIDETOSHI
TAKEUCHI SEIJI
MOMOSE HIDETO
HORIBA TATSUO
MURANAKA TADASHI
ISHII YOSHITO**

**(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND
MANUFACTURE OF GRAPHITE POWDER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a carbon material excellent in reversibility of lithium storing-releasing reaction, and a nonaqueous secondary battery which uses this as a negative electrode material and has high energy density and is excellent in a quick charging-discharging characteristic.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery is constituted by using graphite powder, on which a particle

diameter is not more than 100 μ m and a rate of a rhombohedral structure existing in a crystal structure is not more than 20%, as a negative electrode active material. Such graphite powder is obtained by performing heat treatment on graphite at a temperature not less than 900 degrees C after it is pulverized by a jet mill.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USP TO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-287910

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 4/58
10/36

識別記号 序内整理番号

F I
H 0 1 M 4/58
10/36

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-84196

(22)出願日 平成7年(1995)4月10日

(71)出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(71)出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72)発明者 本郷 英利
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 武内 ▲滝▼土
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(74)代理人 弁理士 富田 和子

最終頁に続く

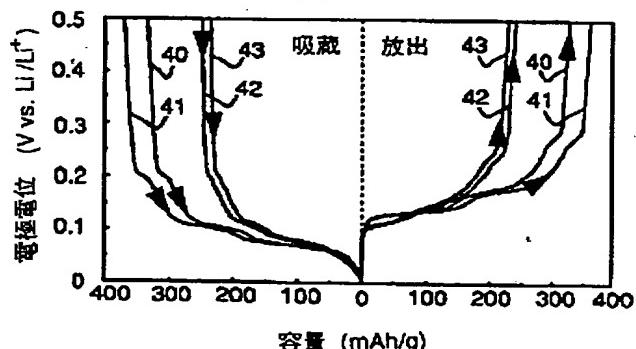
(54)【発明の名称】 非水系二次電池および黒鉛粉末製造方法

(57)【要約】

【目的】 リチウム吸蔵・放出反応の可逆性に優れた炭素材料、及びこれを負極材料として用いた高エネルギー密度、かつ急速充放電特性の優れた非水系二次電池を提供する。

【構成】 粒径が $100 \mu\text{m}$ 以下であって、結晶構造中に存在する菱面体晶構造の割合が 20% 以下の黒鉛粉末を負極活性物質に用いて、非水系二次電池を構成する。このような黒鉛粉末は、黒鉛をジェットミルで粉碎後、900度以上の温度で加熱処理を行うことで得られる。

図7



THIS PAGE BLANK
(15spn)

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸蔵する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、菱面体晶構造黒鉛の割合が20%以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸蔵する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、六方晶構造黒鉛の割合が80%以上である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項3】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸蔵する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、Cu K α 線によるX線回折パターンにおける、回折角41.7度から42.7度の範囲に現われる回折ピーク(P_1)と、回折角42.7度から43.7度の範囲に現われる回折ピーク(P_2)との強度比(P_2/P_1)が、0.92以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特長とする非水系二次電池。

【請求項4】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸蔵する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、Cu K α 線によるX線回折パターンにおける、回折角41.7度から42.7度の範囲に現われる回折ピーク(P_1)と、回折角45.3度から46.6度の範囲に現われる回折ピーク(P_3)との強度比(P_3/P_1)が、0.75以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特長とする非水系二次電池。

【請求項5】上記X線回折パターンにおける回折角43.7度から45.0度の範囲に現われる回折ピーク(P_4)の半値幅が0.45度以下であること、を特徴とする請求項3または4記載の非水系二次電池。

【請求項6】上記X線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角(2θ、θ: ブラッグ角)が、26.2度から26.5度の範囲であること、

を特長とする請求項3または4記載の非水系二次電池。

【請求項7】上記黒鉛粉末のSiの含有率が10ppm以下であること、を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5または6記載の非水系二次電池。

【請求項8】上記黒鉛粉末の粒径が100μm以下であること、

を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6または7記載の非水系二次電池。

【請求項9】前記正極は、Li_xMO₂(ただし、xは0

から1の範囲にあり、MはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも1種類の元素を表すもの)なる化学式を有する材料を正極活物質とすること、

を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7または8記載の非水系二次電池。

【請求項10】原料黒鉛を粉碎して粒径100μm以下の粉末とし、その後、該粉末を摂氏900度以上の温度で加熱処理すること、を特長とする黒鉛粉末の製造方法。

10 【請求項11】上記加熱処理は、最終工程において行うことであること、

を特徴とする請求項10記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項12】上記加熱処理は、摂氏2700度以上の温度で行うこと、を特長とする請求項10または11記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項13】原料黒鉛を粉碎して粉末とした後、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸またはフッ酸からなる群のうちの少なくとも1つを含む酸性溶液に浸漬処理し、その後、水洗、中和、乾燥すること、を特徴とする黒鉛粉末の製造方法。

【請求項14】上記粉碎処理は、ジェットミルで行うこと、

を特長とする請求項10, 11, 12または13記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項15】上記原料黒鉛として、Cu K α 線によるX線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角が26.2度～26.5度の範囲にある黒鉛を用いること、

20 を特徴とする請求項10, 11, 12, 13または14記載の黒鉛粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸蔵・放出する炭素材料及びその製造方法に関するものであり、さらに前記炭素材料を負極活物質とし、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるに好適な、高エネルギー密度かつ長寿命のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウム二次電池は、充放電の繰り返しによって、リチウム金属負極に樹枝(デンドライト)状のリチウムが生じ、正極と負極との間で内部短絡が起きるため安全性の面で問題がある。

【0003】そこで、リチウム金属に代わる負極活物質として炭素材料が提案されている。充放電反応は、リチウムイオンを炭素材料中に吸蔵・放出する反応であり、デンドライト状のリチウムを生じない。これらの炭素材料として特公昭62-23433号公報には黒鉛が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特公昭62-2343
3号公報の開示技術による黒鉛は、リチウムとの層間化合物を形成し、リチウムを吸蔵・放出するもので、リチウム二次電池の負極材料として用いるものである。上記黒鉛を負極活物質として用いるには、充放電の反応場となる活物質表面の面積を大きくし、充放電反応が速やかに起きるようにするため、望ましくは粒径100μm以下の粉末とする必要がある。しかしながら、黒鉛は潤滑材料に用いられていることからもわかるように層間が容易に転移する。そのため、粉碎加工によってその結晶構造が変化してしまい、リチウムとの層間化合物の形成に悪影響を及ぼす。従って、粉碎処理を施された黒鉛には多くの結晶構造的な欠陥が含まれており、これを負極材料としてリチウム二次電池に用いた場合、高い容量が得られないという欠点がある。さらに、リチウム吸蔵・放出反応が上記の欠陥によって阻害され、急速充放電による容量低下が著しいと言う問題がある。

【0005】本発明の目的は、前述の従来事情を鑑みて提案されたものであって、リチウム吸蔵・放出容量の大きい炭素材料及びその製造方法を開示し、これによって高容量、かつ、急速充放電特性に優れた非水系二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の黒鉛粉末の結晶構造は、菱面体晶構造の存在割合が少ないと（20%以下）を特徴とする。また、六方晶構造の存在割合が多いこと（80%以上）が特徴である。なお、このような菱面体晶構造および六方晶構造の存在割合は、X線回折のピークの強度比を検討することで検証可能である。

【0007】このような黒鉛粉末は、黒鉛を粒径100μm以下に粉碎して得られる原料粉末を、摂氏900度以上の温度に加熱処理することによって製造する。なお、該加熱処理を摂氏2700度以上の温度で行えば、不純物の主成分であるSiを10ppm以下にまで低減させることもできる。

【0008】また、本発明の黒鉛粉末は、原料黒鉛を100μm以下に粉碎した後、その黒鉛粉末を硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、フッ酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つを含む酸性溶液で処理し、水洗、中和、乾燥することによっても得られる。

【0009】さらに、本発明の目的を達成する非水系二次電池は、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることによって実現できる。正極活物質材料としては、Li_xMO₂（ただし、xは0から1の範囲にあり、MはC_o、N_i、M_n、F_eの少なくとも1種類の元素を表すもの）なる化学式を有する材料、つまり、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることが望ましい。

【0010】

【作用】電池の活物質材料は、充放電の反応場となる活

物質表面の面積を大きくし充放電反応が速やかに起きるようにするため、一般に粉末として用いられており、活物質粒径が小さいほど電池性能が優れると考えられる。また、活物質に結着剤を加えた合剤を集電体に塗布し電極を製造する上で、塗布性及び電極厚み精度等の点から、活物質粒径は100μm以下であることが望ましい。

【0011】リチウム二次電池の負極活物質として、天然黒鉛、人造黒鉛等が提案されているが、上述の理由により、これらの炭素材料を粉碎加工する必要がある。そこで、粉碎加工にボールミル、ジェットミル、コロイダルミルを用い、粉碎方法並びに粉碎時間を変え、粒径100μm以下で種々の黒鉛粉末を製造し、リチウムの吸蔵・放出容量を調べ、リチウム二次電池の負極として優れた炭素材料を探索した。

【0012】しかし、上述の方法によって得られた黒鉛粉末は、リチウムの吸蔵・放出量が重量当り200～250mA h/g程度であり、リチウム二次電池負極として容量が小さかった。

【0013】そこで、この原因を調べるために、X線回折法によって上述の黒鉛の結晶構造を分析した。図1にはその結果の一例を示した。X線回折パターンの回折角（2θ、θ：ブラッグ角）が40度から50度の範囲で4本のピークが現われた。42.3度及び44.4度付近ピークはそれぞれ黒鉛の六方晶構造の（100）面及び（101）面の回折パターンである。43.3度及び46.0度付近のピークはそれぞれ菱面体晶形の（101）面及び（012）面の回折パターンである。このように、粉碎した黒鉛には2種類の結晶構造が存在することが分かった。

【0014】さらに、黒鉛粉末中の菱面体晶構造の存在割合（x）を、六方晶構造（100）面の実測ピーク強度（P₁）、菱面体晶構造の（101）面の実測ピーク強度（P₂）、及びX線パターンの理論強度比の関係から、下記の数1によって求めた。その結果、100μm以下に粉碎したすべての天然黒鉛粉末中には、30%程度の菱面体晶構造の黒鉛が存在することが示された。

【0015】

【数1】 $x = 3P_2 / (11P_1 + 3P_2)$

また、六方晶構造（100）面の実測ピーク強度（P₁）、菱面体晶構造の（012）面の実測ピーク強度（P₃）、及びX線パターンの理論強度比の関係からも、同様に、黒鉛粉末中の菱面体晶構造の存在割合（x）を検証した。この場合には、上記数1に代わって、下記数2を用いた。その結果、100μm以下に粉碎したすべての天然黒鉛粉末中には、30%程度の菱面体晶構造の黒鉛が存在することが改めて確認された。

【0016】

【数2】 $x = P_3 / (3P_1 + P_3)$

このように、2種類の結晶構造が存在した原因是、黒鉛

は潤滑性を有するため強い衝撃を与えて粉碎したことにより、元来六方晶構造の黒鉛が菱面体晶構造へ転位したことによると考えられる。また、粉碎をさらに続け粒径が数 μ 以下となった天然黒鉛では、六方晶構造(101)面のX線回折ピーク(P_4)が顕著に広がっており、その半値幅が増加していることから、無定形炭素も増加していることが示された。従って、従来の黒鉛粉末においてリチウム吸蔵・放出容量が小さかった原因として、粉碎によって黒鉛の結晶構造が菱面体晶構造に転位したり、無定形炭素を生成することによって、リチウムの吸蔵・放出反応が阻害されたためであると考えられる。

【0017】また、上述の天然黒鉛粉末の不純物を分析したところ、Si、Fe等の不純物が1000 ppm以上含まれていることが明らかとなった。元来原料中に含まれる不純物に加え、粉碎の際、ボールミルやジェットミル等の加工機からも不純物が混入することも考えられる。負極容量が小さい原因としては、上記の点に加えこれららの不純物による影響も挙げられる。

【0018】従って、本発明では、上述の観点から粒径100 μ m以下であって、特に上述の菱面体晶構造の存在量を30%から低減し、無定形炭素の少ない黒鉛粉末を開発した。同時に、本発明の黒鉛粉末は、不純物として含有量の多いSiを10 ppm以下にまで低減した、極めて高純度のものであることも特徴として挙げられる。但し、粒径100 μ m以下という数値については、既に述べたとおり電池としての用途を意識してのものである。従って、これ以外の用途に本発明の黒鉛粉末を使用する場合には、粒径は必ずしも100 μ m以下である必要はない。

【0019】以下に、本発明の黒鉛粉末およびその製法の詳細を説明する。

【0020】ここでは、菱面体晶構造の割合の少ない黒鉛を得るための方法として2つ(製法1、製法2)を提案する。

【0021】[製法1] 本発明の黒鉛粉末の原料(原料黒鉛)としては、天然黒鉛、人造黒鉛のいずれでも構わないが、鱗片状天然黒鉛が望ましい。これらの原料黒鉛は、CuK α 線によるX線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角(2θ 、 θ : ブラック角)が26.2度から26.5度の範囲に現れるようなものであること、すなわち、グラファイト層間距離が0.34nm以下のものであること、が望ましい。これは、原料の結晶性が高いほど菱面体晶構造の少ない黒鉛粉末が得られるからである。

【0022】また、原料黒鉛を粒径100 μ m以下に粉碎する加工機としては、ジェットミルが好ましい。これは、無定形炭素の生成量が少なくなるからである。

【0023】粉碎された原料黒鉛(原料粉末)には、前記のように、菱面体晶構造黒鉛が30%程含まれている。該方法1では該原料粉末に以下のような加熱処理を

施することで、菱面体晶構造の割合を低減させている。

【0024】該加熱処理は、不活性雰囲気下において、摂氏900度以上の温度で行う。不活性雰囲気とは窒素ガス、アルゴンガス雰囲気等である。コークスで加熱物を覆い大気と遮断することによっても不活性雰囲気が保たれる。

【0025】この加熱処理は、菱面体晶構造を六方晶構造に転移させるための本発明において最も重要な処理であり、原料となる黒鉛を粉碎した後で(より好ましくは、本発明の黒鉛粉末製造の最後の工程で)行う必要がある。

【0026】なお、黒鉛の加熱処理を行いその後これを粉碎したのでは、本発明が目的とするような菱面体晶構造の少ない黒鉛を得ることはできない。本発明のごとく、粉碎処理を行った後加熱処理を行うことで(より好ましくは、本発明の黒鉛粉末製造の最終工程で行うこと)、初めて菱面体晶構造の少ない黒鉛を得ることができる。

【0027】原料粉末中には不純物としてAl、Ca、Fe、特にSiを多く含有している。上述の加熱温度を摂氏2700度以上とすることにより、これらの物質を気化させて取り除くことが可能である。従って、高純度化処理を同時に行うためにも、加熱処理温度は摂氏2700度以上であることがより望ましい。

【0028】[製法2] 原料黒鉛およびこれを粉碎する処理については、上述の製法1と同様である。

【0029】粉碎によって得られた黒鉛粉末を、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、フッ酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つを含む酸性溶液で処理し、水洗、中和、乾燥することによって得られる。これは、上記の酸性溶液の陰イオンと黒鉛との間で、化合物が形成され、その際に、菱面体晶構造の黒鉛がこの化合物の形成によって消失するためである。また、この化合物は、水洗、中和、乾燥することによって酸性溶液の陰イオンが取り除かれて、本発明の黒鉛粉末が得られる。

【0030】上記の製法1、2によって製造した本発明の黒鉛粉末の結晶構造をX線回折法によって分析した結果、前述のP₁とP₂との比(P₂/P₁)は0.92以下、P₄の半値幅は0.45度以下であった。また、前述のP₁とP₃との比(P₃/P₁)は0.75以下であった。

【0031】これらの測定結果を前述の数1、数2に代入することで、菱面体晶構造の存在割合が20%以下に減少していること、また、六方晶構造の存在割合が80%以上であること、が確認された。同時に、不純物を分析した結果、Siの含有量が10 ppm以下であることが確認された。

【0032】次に、本発明の黒鉛粉末を活物質として用いて電極を作製し、リチウムの吸蔵・放出容量に関して検討した。その結果、本発明の黒鉛粉末ではリチウムの

吸蔵・放出容量が活物質重量当り $320 \sim 360 \text{ mA h/g}$ であり、従来の黒鉛材料での吸蔵・放出容量 ($200 \sim 250 \text{ mA h/g}$) に比べ大きく向上した。また、本発明の黒鉛粉末の中でも菱面体晶構造の存在割合がないほど容量が大きく、その存在割合が 10% 以下であることが最も望ましいことが示された。

【0033】従って、菱面体晶構造はリチウムを吸蔵・放出しにくい結晶構造であることは明白であり、本発明の黒鉛粉末は特に菱面体晶構造の割合を低減し、六方晶構造を増加させることによって、高いリチウム吸蔵・放出容量が発現したものと考えられる。

【0034】さらに、本発明のリチウム二次電池は、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることが特徴である。該本発明のリチウム二次電池は、負極容量が大きく、高いエネルギー密度が実現できる。

【0035】さらに、本発明のリチウム二次電池の特性を評価した結果、急速充放電特性に関して優れた性能を示し、同一の急速充放電条件で従来のリチウム電池に比べ容量の低下率が 30% 以上改善された。この理由としては、本発明の黒鉛粉末は、菱面体晶構造が低減されるとともに、 S_i を主とする不純物の影響が排除されたことによって、リチウムの吸蔵・放出反応に対する可逆性が、従来の炭素材料に比べ向上したためと考えられる。

【0036】また、本発明のリチウム二次電池正極活物質としては、 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の材料（但し、 x は 0 から 1 の範囲）等が、3.5 V 以上の高い放電電圧が得られ、正極自体の充放電の可逆性も優れ望ましい。

【0037】電解液としては、エチレンカーボネートに、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルの少なくとも 1 種類を加えた混合溶媒と、 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 等のリチウムを含む塩のうち少なくとも 1 種類の電解質とを行い、リチウム濃度が $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲とすることが、電解液の電気伝導度が大きく望ましい。

【0038】

【実施例】以下、本発明による実施例について図面を参考し説明する。

【0039】実施例 1

マダカスカルを産地とする鱗片状天然黒鉛を原料とし、ジェットミルによって粒径 $46 \mu\text{m}$ 以下まで粉碎し粉末とした。そして、これをふるい分けすることで原料粉末を得た。原料粉末の平均粒径は $8.0 \mu\text{m}$ である。引続き、原料粉末を窒素ガス雰囲気下で摂氏 900°C または摂氏 2850°C で 10 日加熱処理した後、本発明の黒鉛粉末を得た。

【0040】本発明の黒鉛粉末及び原料粉末の結晶構造

解析は X 線回折法、不純物濃度は誘導プラズマ (ICP) 発光法によって分析した。前者の分析機器には理学電機製 RU-200、後者には日立製 P-5200 を使用した。

【0041】図 2 および図 3 に、 $\text{CuK}\alpha$ 線を線源として、管電圧 40 kV 、管電流 150 mA で測定した本発明の黒鉛粉末の X 線回折パターンを示した。図 2 は加熱処理を摂氏 900°C で行った場合、図 3 は加熱処理を摂氏 2850°C で行った場合のものである。本発明の黒鉛粉末の X 線回折パターンには、上記いずれの加熱処理によつても、菱面体晶構造に帰属される 43.3° 及び 46.0° 付近のピークが減少することが示された。

【0042】本発明の黒鉛粉末に不純物として含有される S_i 量は、加熱温度が 900°C の場合には 1140 ppm 、加熱温度 2850°C の場合には 27 ppm であった。従って、 S_i を除去可能な摂氏 2700°C 以上の高温で加熱処理を行った場合には、 S_i が取り除かれて高純度の黒鉛粉末が得られることが示された。

【0043】比較例 1

20 比較のため、粉碎していない原料黒鉛を摂氏 2850°C で加熱処理を行い、その後粉碎して黒鉛粉末を得た。このようにして得た黒鉛粉末の X 線回折パターンを図 4 に示す。図 4 から明らかなように、菱面体晶構造に帰属される 43.3° 及び 46.0° 付近のピークは減少していない。つまり、このような手順では、菱面体晶構造を除去できなかった。

【0044】実施例 2

該実施例 2 では、原料黒鉛をジェットミルによって $100 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した。続いて、この黒鉛粉末を硫酸と硝酸との混酸との 1 日間浸漬した。その後、蒸留水による洗浄、さらに、希薄な水酸化ナトリウム水溶液による中和を行った。このようにして得られたものを、摂氏 120°C で乾燥し、本発明の黒鉛粉末を製造した。図 5 に該実施例 2 において製造された黒鉛粉末の X 線回折パターンを示す。菱面体晶構造に帰属される 43.3° 及び 46.0° 付近のピークが減少していることから、菱面体晶構造が除去されたことがわかった。

【0045】実施例 3

該実施例 3 は、本発明の黒鉛粉末を電極活物質として用いて炭素電極を作製し、リチウムの吸蔵・放出容量、換言すればリチウム二次電池としての負極容量を検討したものである。

【0046】実施例 1 において製造した、加熱処理が摂氏 900°C または 2850°C である 2 種類の本発明の黒鉛粉末に、接着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 10 wt\% 添加して、これに N-メチル-2-ピロリドンを加え混合して合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーを厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、その後 120°C で 1 時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを $8.5 \sim 9$

$0 \mu m$ の範囲とした。単位面積当たりの合剤塗布量は平均 1.0 mg/cm^2 であり、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の大きさに切り出して電極を作製した。

【0047】図6は、本電極のリチウムの吸蔵・放出容量を調べるために用いたセルを示す図である。作用極集電体30、作用極である本発明の電極31、セパレータ32、対極であるリチウム金属33、対極集電体34を重ねあわせて、セル容器35に挿入し、セル蓋36を締め付けた構成となっている。このセルには参照電極であるリチウム金属37が取り付けられている。電解液には、体積比1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、及び、六フッ化リン酸リチウムを用い、リチウム濃度 1 mol/l とした。

【0048】リチウムの吸蔵・放出は、作用極と対極の間で一定電流で通電することによって繰返し行い、その時の容量を検討した。ここで、作用極の下限および上限の電位はそれぞれ0V、5Vとした。

【0049】比較例2

比較のため、比較例1で作製した黒鉛粉末を用いて実施例3と同様に炭素電極を作製し、負極容量（リチウムの吸蔵・放出量）を検討した。また、従来黒鉛粉末（実施例1における原料粉末と同じもの）を用いても同様の検討を行った。

【0050】以下に、実施例3（本発明）の電極と、比較例2（従来技術）の電極と、従来黒鉛粉末の電極との、リチウムの吸蔵・放出に関する比較結果について説明する。図7は、リチウムの吸蔵・放出を繰返し行い、それらの容量が定常状態となった第5サイクル目におけるリチウムの吸蔵・放出容量と電極電位の関係を示す図である。図7において、曲線40は実施例3において加熱処理を摂氏900度で行った黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。曲線41は、実施例3にお*

表1

加熱処理時間	菱面体晶構造割合 (%)	リチウム吸蔵容量 (mA h/g)	リチウム放出容量 (mA h/g)
4時間	18.2	332	320
10時間	14.6	345	325
1日	13.8	343	334
3日	11.3	355	338
5日	9.7	368	351
10日	7.1	365	360

【0055】この結果から、菱面体晶構造の存在割合が少ないほどリチウム吸蔵・放出量が増加しており、その存在割合が10%以下が特に望ましいことが分かった。

【0056】実施例5

本実施例は、円筒型リチウム二次電池である。該二次電池の基本構成を図8に示した。図8において、符号50を付したのは正極である。同様に符号51は負極、52はセパレータ、53は正極タブ、54は負極タブ、55

* いて加熱処理を摂氏2850度で行った黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。曲線42は従来黒鉛を用いた電極の電位変化、曲線43は比較例1において処理順序を変えて作製した黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。比較例2の従来黒鉛を用いた場合（曲線42）および比較例1の黒鉛を用いた場合（曲線43）は、リチウム吸蔵容量及び放出容量が、いずれも活物質重量当たり 250 mA h/g 以下であった。これに対し、本発明による実施例1の黒鉛粉末を電極活物質に用いた実施例3の場合（曲線40, 41）は、リチウム吸蔵容量及び放出容量が、ともに活物質重量当たり 300 mA h/g 以上であった。つまり、菱面体晶構造が少ない本発明の黒鉛粉末を用いることによって、容量の大きい負極が得られた。また、加熱処理を摂氏2850度で行った高純度の黒鉛粉末を用いた方が、リチウム吸蔵容量及び放出容量はより大きい値を示した。

【0051】実施例4

該実施例4は、本発明における加熱処理の処理時間の影響を確認することを主目的として行ったものである。

【0052】該実施例4では、基本的には、実施例1と同様にして（窒素ガス雰囲気下、摂氏2850度で、原料粉末を加熱処理）で、本発明の黒鉛粉末を得ている。但し、該実施例4では、処理時間を4時間から10日の範囲で変えている。

【0053】X線回折パターンのピーク強度から、菱面体晶構造の存在割合を求めた。また、実施例3と同様に、これらの黒鉛粉末を用いて電極を作製し、リチウム吸蔵・放出を繰返し行った。表1に、第5サイクル目におけるリチウム吸蔵・放出容量の結果を示す。

【0054】

【表1】

は正極蓋、56は電池缶、57はガスケットを指す。

【0057】図8に示した本発明のリチウム二次電池は、以下のようにして作製した。正極活物質としてLiCoO₂、導電剤としてアセチレンブラックを7wt%，結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。

【0058】同様に負極活物質として本発明の黒鉛粉

末、結着剤としてPVDFを10wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。

【0059】正極合剤を厚み25μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを195μmとした。単位面積当たりの合剤塗布量は55mg/cm²となり、幅40mm、長さ285mmの大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

【0060】一方、負極合剤は厚み10μmの銅箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを175μmとした。単位面積当たりの合剤塗布量は25mg/cm²であり、幅40mm、長さ290mmの大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0061】セパレータは、厚み25μm、幅44mmのポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/L溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

【0062】この電池を用いて、充放電電流300mA、充放電終止電圧をそれぞれ4.2V、2.8Vとして充放電を繰り返した。また、充電電流を300mAから900mAの範囲で変化させ、急速充放電を行った。

【0063】比較例3

比較のため、従来黒鉛粉末（本発明の黒鉛粉末の原料粉末と同じもの）を用いて、該実施例5と同様にリチウム二次電池を作製し、実施例5と同じ電池特性を検討した。

【0064】以下、該実施例5（本発明）と、比較例3（従来技術）とのリチウムの吸蔵・放出に関する比較結果について説明する。

【0065】図9は、リチウム二次電池の充放電を繰り返し行った際の電池の放電容量の変化を示す図である。曲線60は実施例5の放電容量を示している。曲線61は、比較例3の放電容量を示している。実施例5の場合、最高の放電容量は683mAh/gであり、200サイクル目における放電容量の最高容量に対する低下率は8.6%であった。一方、比較例3の場合、最高の放電

容量は492mAh/gであり、200サイクル目における放電容量の最高容量に対する低下率は6.3%であった。

【0066】さらに、図10に、急速充放電を行った場合の充放電電流と放電容量の関係を示す。曲線70は実施例5の放電容量を示している。曲線71は比較例3の放電容量を示している。充放電電流900mAにおいて、実施例5の場合、放電容量は573mAh/gであるのに対し、比較例3の場合、放電容量は256mAh/gであった。これらの場合、充放電電流300mAにおける放電容量に対する容量低下率は、それぞれ16%、48%であり、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることにより、容量低下率が30%以上改善され、本発明のリチウム二次電池は優れた急速充放電特性を有することが示された。

【0067】

【発明の効果】リチウムの吸蔵・放出反応の可逆性に優れた、粒径が100μm以下であって、結晶構造中に存在する菱面体晶構造の割合が20%以下である単一結晶性の黒鉛粉末をリチウム二次電池の負極活物質に用いることにより、高エネルギー密度で、かつ急速充放電特性の優れたリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来黒鉛のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明の実施例1（加熱処理温度：900度）の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図3】本発明の実施例1（加熱処理温度：2850度）の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図4】比較例1において製造した黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図5】本発明の実施例2の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図6】実施例3及び比較例2において用いたセルを示す図である。

【図7】電極電位とリチウム吸蔵・放出容量の関係を示す図である。

【図8】本発明の実施例5で作成したリチウム二次電池を示す図である。

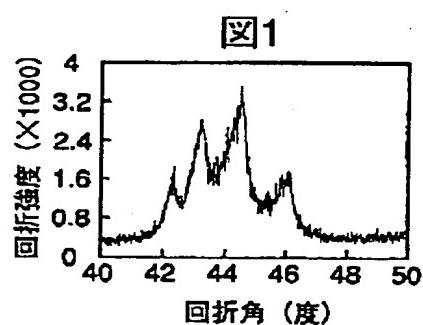
【図9】放電容量と充放電サイクル回数との関係を示す図である。

【図10】放電容量と充放電電流との関係を示す図である。

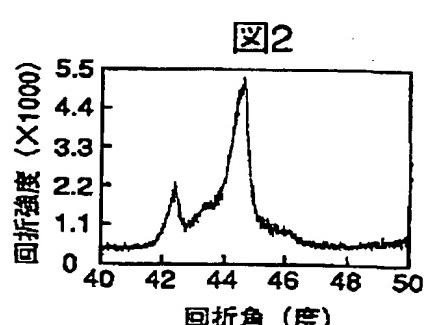
【符号の説明】

30…作用極集電体、31…作用極、32…セパレーター、33…対極、34…対極集電体、35…セル容器、36…セル蓋、37…参照電極、40, 41, 42, 43…電位変化、50…正極、51…負極、52…セパレーター、53…正極タブ、54…負極タブ、55…正極蓋、56…電池缶、57…ガスケット、60, 61, 70, 71…放電容量

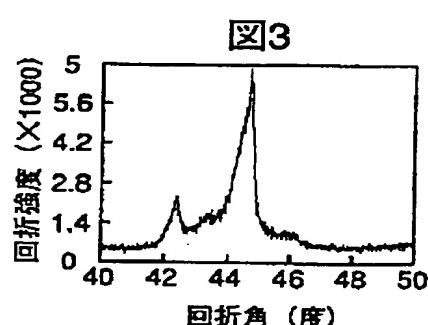
【図1】



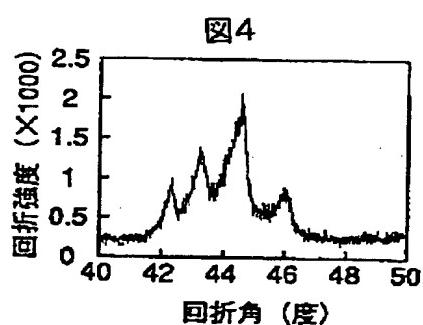
【図2】



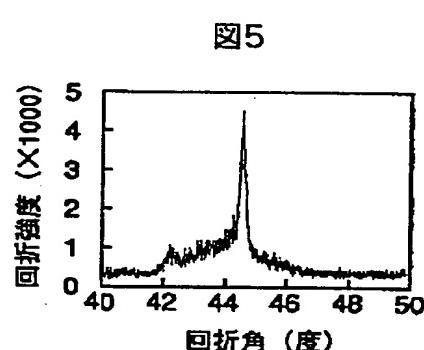
【図3】



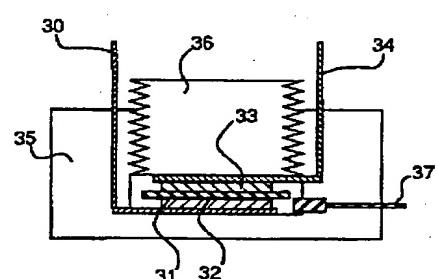
【図4】



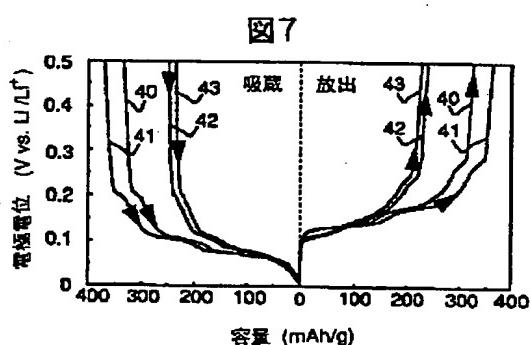
【図5】



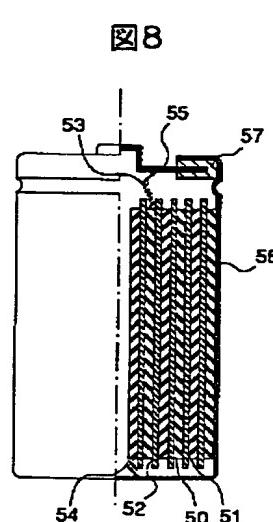
【図6】



【図7】

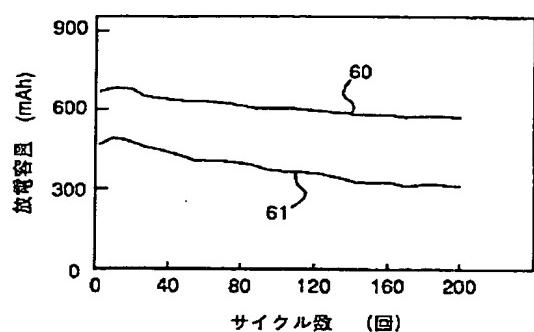


【図8】



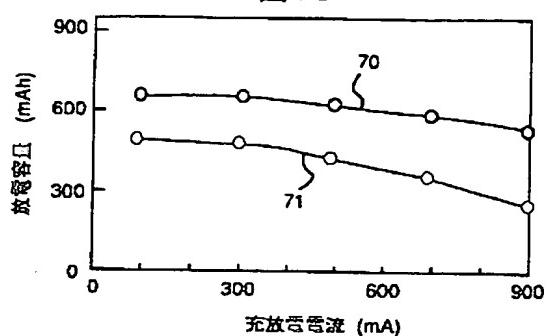
【図9】

図9



【図10】

図10



フロントページの続き

(72) 発明者 百生 秀人
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 堀場 達雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 石井 義人
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-287910

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 4/58
10/36

識別記号

府内整理番号

F I

H 01 M 4/58
10/36

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L (全9頁)

(21)出願番号

特願平7-84196

(22)出願日

平成7年(1995)4月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 武内 ▲瀧▼士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 富田 和子

最終頁に続く

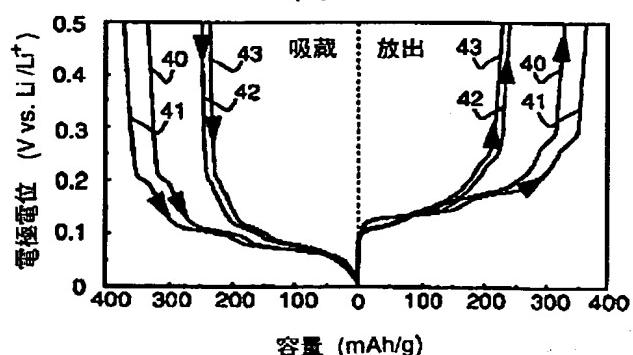
(54)【発明の名称】 非水系二次電池および黒鉛粉末製造方法

(57)【要約】

【目的】 リチウム吸蔵・放出反応の可逆性に優れた炭素材料、及びこれを負極材料として用いた高エネルギー密度、かつ急速充放電特性の優れた非水系二次電池を提供する。

【構成】 粒径が $100\mu m$ 以下であって、結晶構造中に存在する菱面体晶構造の割合が20%以下である黒鉛粉末を負極活性物質に用いて、非水系二次電池を構成する。このような黒鉛粉末は、黒鉛をジェットミルで粉碎後、900度以上の温度で加熱処理を行うことで得られる。

図7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸収する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、菱面体晶構造黒鉛の割合が20%以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸収する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、六方晶構造黒鉛の割合が80%以上である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項3】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸収する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、CuK α 線によるX線回折パターンにおける、回折角41.7度から42.7度の範囲に現われる回折ピーク(P₁)と、回折角42.7度から43.7度の範囲に現われる回折ピーク(P₂)との強度比(P₂/P₁)が、0.92以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項4】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極においてイオンを放出あるいは吸収する反応を繰り返し充放電する非水系二次電池において、上記負極を、CuK α 線によるX線回折パターンにおける、回折角41.7度から42.7度の範囲に現われる回折ピーク(P₁)と、回折角45.3度から46.6度の範囲に現われる回折ピーク(P₂)との強度比(P₂/P₁)が、0.75以下である黒鉛粉末を含んで構成したこと、を特徴とする非水系二次電池。

【請求項5】上記X線回折パターンにおける回折角43.7度から45.0度の範囲に現われる回折ピーク(P₁)の半値幅が0.45度以下であること、を特徴とする請求項3または4記載の非水系二次電池。

【請求項6】上記X線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角(2θ、θ:プラグ角)が、26.2度から26.5度の範囲であること、を特徴とする請求項3または4記載の非水系二次電池。

【請求項7】上記黒鉛粉末のSiの含有率が10ppm以下であること、を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5または6記載の非水系二次電池。

【請求項8】上記黒鉛粉末の粒径が100μm以下であること、を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6または7記載の非水系二次電池。

【請求項9】前記正極は、Li_xMO₂(ただし、xは0

から1の範囲にあり、MはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも1種類の元素を表すもの)なる化学式を有する材料を正極活性物質とすること、を特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7または8記載の非水系二次電池。

【請求項10】原料黒鉛を粉碎して粒径100μm以下の粉末とし、その後、該粉末を摂氏900度以上の温度で加熱処理すること、を特長とする黒鉛粉末の製造方法。

10 【請求項11】上記加熱処理は、最終工程において行うことであること、を特徴とする請求項10記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項12】上記加熱処理は、摂氏2700度以上の温度で行うこと、を特長とする請求項10または11記載の黒鉛粉末の製造方法。

20 【請求項13】原料黒鉛を粉碎して粉末とした後、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸またはフッ酸からなる群のうちの少なくとも1つを含む酸性溶液に浸漬処理し、その後、水洗、中和、乾燥すること、を特徴とする黒鉛粉末の製造方法。

【請求項14】上記粉碎処理は、ジェットミルで行うこと、

を特長とする請求項10, 11, 12または13記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項15】上記原料黒鉛として、CuK α 線によるX線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角が26.2度～26.5度の範囲にある黒鉛を用いること、

30 を特徴とする請求項10, 11, 12, 13または14記載の黒鉛粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸収・放出する炭素材料及びその製造方法に関するものであり、さらに前記炭素材料を負極活性物質とし、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるに好適な、高エネルギー密度かつ長寿命のリチウム二次電池に関する。

【0002】

40 【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウム二次電池は、充放電の繰り返しによって、リチウム金属負極に樹枝(デンドライト)状のリチウムが生じ、正極と負極との間で内部短絡が起きるため安全性の面で問題がある。

【0003】そこで、リチウム金属に代わる負極活性物質として炭素材料が提案されている。充放電反応は、リチウムイオンを炭素材料中に吸収・放出する反応であり、デンドライト状のリチウムを生じない。これらの炭素材料として特公昭62-23433号公報には黒鉛が開示されている。

THIS PAGE BLANK (USP01)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特公昭62-23433号公報の開示技術による黒鉛は、リチウムとの層間化合物を形成し、リチウムを吸蔵・放出するもので、リチウム二次電池の負極材料として用いるものである。上記黒鉛を負極活物質として用いるには、充放電の反応場となる活物質表面の面積を大きくし、充放電反応が速やかに起きるようになるため、望ましくは粒径100μm以下の粉末とする必要がある。しかしながら、黒鉛は潤滑材料に用いられていることからもわかるように層間が容易に転移する。そのため、粉碎加工によってその結晶構造が変化してしまい、リチウムとの層間化合物の形成に悪影響を及ぼす。従って、粉碎処理を施された黒鉛には多くの結晶構造的な欠陥が含まれており、これを負極材料としてリチウム二次電池に用いた場合、高い容量が得られないという欠点がある。さらに、リチウム吸蔵・放出反応が上記の欠陥によって阻害され、急速充放電による容量低下が著しいと言う問題がある。

【0005】本発明の目的は、前述の従来事情を鑑みて提案されたものであって、リチウム吸蔵・放出容量の大きい炭素材料及びその製造方法を開示し、これによって高容量、かつ、急速充放電特性に優れた非水系二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の黒鉛粉末の結晶構造は、菱面体晶構造の存在割合が少ないと（20%以下）を特徴とする。また、六方晶構造の存在割合が多いこと（80%以上）が特徴である。なお、このような菱面体晶構造および六方晶構造の存在割合は、X線回折のピークの強度比を検討することで検証可能である。

【0007】このような黒鉛粉末は、黒鉛を粒径100μm以下に粉碎して得られる原料粉末を、摂氏900度以上の温度に加熱処理することによって製造する。なお、該加熱処理を摂氏2700度以上の温度で行えば、不純物の主成分であるSiを10ppm以下にまで低減させることもできる。

【0008】また、本発明の黒鉛粉末は、原料黒鉛を100μm以下に粉碎した後、その黒鉛粉末を硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、フッ酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つを含む酸性溶液で処理し、水洗、中和、乾燥することによっても得られる。

【0009】さらに、本発明の目的を達成する非水系二次電池は、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることによって実現できる。正極活物質材料としては、Li_xMO₂（ただし、xは0から1の範囲にあり、MはCo、Ni、Mn、Feの少なくとも1種類の元素を表すもの）なる化学式を有する材料、つまり、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることが望ましい。

【0010】

【作用】電池の活物質材料は、充放電の反応場となる活

物質表面の面積を大きくし充放電反応が速やかに起きるようにするため、一般に粉末として用いられており、活物質粒径が小さいほど電池性能が優れると考えられる。また、活物質に結合剤を加えた合剤を集電体に塗布し電極を製造する上で、塗布性及び電極厚み精度等の点から、活物質粒径は100μm以下であることが望ましい。

【0011】リチウム二次電池の負極活物質として、天然黒鉛、人造黒鉛等が提案されているが、上述の理由により、これらの炭素材料を粉碎加工する必要がある。そこで、粉碎加工にボールミル、ジェットミル、コロイダルミルを用い、粉碎方法並びに粉碎時間を変え、粒径100μm以下で種々の黒鉛粉末を製造し、リチウムの吸蔵・放出容量を調べ、リチウム二次電池の負極として優れた炭素材料を探索した。

【0012】しかし、上述の方法によって得られた黒鉛粉末は、リチウムの吸蔵・放出量が重量当たり200～250mAh/g程度であり、リチウム二次電池負極として容量が小さかった。

【0013】そこで、この原因を調べるために、X線回折法によって上述の黒鉛の結晶構造を分析した。図1にはその結果の一例を示した。X線回折パターンの回折角（2θ、θ：プラグ角）が40度から50度の範囲で4本のピークが現われた。42.3度及び44.4度付近ピークはそれぞれ黒鉛の六方晶構造の（100）面及び（101）面の回折パターンである。43.3度及び46.0度付近のピークはそれぞれ菱面体晶形の（101）面及び（012）面の回折パターンである。このように、粉碎した黒鉛には2種類の結晶構造が存在することが分かった。

【0014】さらに、黒鉛粉末中の菱面体晶構造の存在割合（x）を、六方晶構造（100）面の実測ピーク強度（P₁）、菱面体晶構造の（101）面の実測ピーク強度（P₂）及びX線パターンの理論強度比の関係から、下記の数1によって求めた。その結果、100μm以下に粉碎したすべての天然黒鉛粉末中には、30%程度の菱面体晶構造の黒鉛が存在することが示された。

【0015】

【数1】 $x = 3P_2 / (11P_1 + 3P_2)$

40 また、六方晶構造（100）面の実測ピーク強度（P₁）、菱面体晶構造の（012）面の実測ピーク強度（P₃）及びX線パターンの理論強度比の関係からも、同様に、黒鉛粉末中の菱面体晶構造の存在割合（x）を検証した。この場合には、上記数1に代わって、下記数2を用いた。その結果、100μm以下に粉碎したすべての天然黒鉛粉末中には、30%程度の菱面体晶構造の黒鉛が存在することが改めて確認された。

【0016】

【数2】 $x = P_3 / (3P_1 + P_3)$

50 このように、2種類の結晶構造が存在した原因是、黒鉛

THIS PAGE BLANK (USPTO)

は潤滑性を有するため強い衝撃を与えて粉碎したことにより、元来六方晶構造の黒鉛が菱面体構造へ転位したことによると考えられる。また、粉碎をさらに続け粒径が数 μ 以下となった天然黒鉛では、六方晶構造(101)面のX線回折ピーク(P_1)が顕著に広がっており、その半値幅が増加していることから、無定形炭素も増加していることが示された。従って、従来の黒鉛粉末においてリチウム吸蔵・放出容量が小さかった原因として、粉碎によって黒鉛の結晶構造が菱面体晶構造に転位したり、無定形炭素を生成することによって、リチウムの吸蔵・放出反応が阻害されたためであると考えられる。

【0017】また、上述の天然黒鉛粉末の不純物を分析したところ、Si、Fe等の不純物が1000 ppm以上含まれていることが明らかとなった。元来原料中に含まれる不純物に加え、粉碎の際、ポールミルやジェットミル等の加工機からも不純物が混入することも考えられる。負極容量が小さい原因としては、上記の点に加えこれらの不純物による影響も挙げられる。

【0018】従って、本発明では、上述の観点から粒径100 μ m以下であって、特に上述の菱面体晶構造の存在量を30%から低減し、無定形炭素の少ない黒鉛粉末を開発した。同時に、本発明の黒鉛粉末は、不純物として含有量の多いSiを10 ppm以下にまで低減した、極めて高純度のものであることも特徴として挙げられる。但し、粒径100 μ m以下という数値については、既に述べたとおり電池としての用途を意識してのものである。従って、これ以外の用途に本発明の黒鉛粉末を使用する場合には、粒径は必ずしも100 μ m以下である必要はない。

【0019】以下に、本発明の黒鉛粉末およびその製法の詳細を説明する。

【0020】ここでは、菱面体晶構造の割合の少ない黒鉛を得るための方法として2つ(製法1、製法2)を提案する。

【0021】[製法1] 本発明の黒鉛粉末の原料(原料黒鉛)としては、天然黒鉛、人造黒鉛のいずれでも構わないが、鱗片状天然黒鉛が望ましい。それらの原料黒鉛は、Cu-K α 線によるX線回折パターンにおける最大の回折ピークの回折角(2 θ 、 θ : ブラック角)が26.2度から26.5度の範囲に現れるようなものであること、すなわち、グラファイト層間距離が0.34nm以下のものであること、が望ましい。これは、原料の結晶性が高いほど菱面体晶構造の少ない黒鉛粉末が得られるからである。

【0022】また、原料黒鉛を粒径100 μ m以下に粉碎する加工機としては、ジェットミルが好ましい。これは、無定形炭素の生成量が少なくなるからである。

【0023】粉碎された原料黒鉛(原料粉末)には、前記のように、菱面体晶構造黒鉛が30%程含まれている。該方法1では該原料粉末に以下のようないかん熱処理を

施することで、菱面体晶構造の割合を低減させている。

【0024】該加熱処理は、不活性雰囲気下において、摂氏900度以上の温度で行う。不活性雰囲気とは窒素ガス、アルゴンガス雰囲気等である。コクスで加熱物を覆い大気と遮断することによって不活性雰囲気が保たれる。

【0025】この加熱処理は、菱面体晶構造を六方晶構造に転移させるための本発明において最も重要な処理であり、原料となる黒鉛を粉碎した後で(より好ましく10は、本発明の黒鉛粉末製造の最後の工程で)行う必要がある。

【0026】なお、黒鉛の加熱処理を行いその後これを粉碎したのでは、本発明が目的とするような菱面体晶構造の少ない黒鉛を得ることはできない。本発明のごとく、粉碎処理を行った後加熱処理を行うことで(より好ましくは、本発明の黒鉛粉末製造の最終工程で行うこと)、初めて菱面体晶構造の少ない黒鉛を得ることができる。

【0027】原料粉末中には不純物としてAl、Ca、20 Fe、特にSiを多く含有している。上述の加熱温度を摂氏2700度以上とすることにより、これらの物質を気化させて取り除くことが可能である。従って、高純度化処理を同時に行うためにも、加熱処理温度は摂氏2700度以上であることがより望ましい。

【0028】[製法2] 原料黒鉛およびこれを粉碎する処理については、上述の製法1と同様である。

【0029】粉碎によって得られた黒鉛粉末を、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、フッ酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つを含む酸性溶液で処理し、水洗、30 中和、乾燥することによって得られる。これは、上記の酸性溶液の陰イオンと黒鉛との間で、化合物が形成され、その際に、菱面体晶構造の黒鉛がこの化合物の形成によって消失するためである。また、この化合物は、水洗、中和、乾燥することによって酸性溶液の陰イオンが取り除かれて、本発明の黒鉛粉末が得られる。

【0030】上記の製法1、2によって製造した本発明の黒鉛粉末の結晶構造をX線回折法によって分析した結果、前述のP₁とP₃との比(P₁/P₃)は0.92以下、P₄の半値幅は0.45度以下であった。また、前述のP₁とP₃との比(P₃/P₁)は0.75以下であった。

【0031】これらの測定結果を前述の数1、数2に代入することで、菱面体晶構造の存在割合が20%以下に減少していること、また、六方晶構造の存在割合が80%以上であること、が確認された。同時に、不純物を分析した結果、Siの含有量が10 ppm以下であることが確認された。

【0032】次に、本発明の黒鉛粉末を活物質として用いて電極を作製し、リチウムの吸蔵・放出容量に関して検討した。その結果、本発明の黒鉛粉末ではリチウムの

THIS PAGE BLANK
USPTO

吸蔵・放出容量が活物質重量当り $320 \sim 360 \text{ mA h/g}$ であり、従来の黒鉛材料での吸蔵・放出容量 ($200 \sim 250 \text{ mA h/g}$) に比べ大きく向上した。また、本発明の黒鉛粉末の中でも菱面体晶構造の存在割合が少ないほど容量が大きく、その存在割合が 10% 以下であることが最も望ましいことが示された。

【0033】従って、菱面体晶構造はリチウムを吸蔵・放出しにくい結晶構造であることは明白であり、本発明の黒鉛粉末は特に菱面体晶構造の割合を低減し、六方晶構造を増加させることによって、高いリチウム吸蔵・放出容量が発現したものと考えられる。

【0034】さらに、本発明のリチウム二次電池は、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることが特徴である。該本発明のリチウム二次電池は、負極容量が大きく、高いエネルギー密度が実現できる。

【0035】さらに、本発明のリチウム二次電池の特性を評価した結果、急速充放電特性に関して優れた性能を示し、同一の急速充放電条件で従来のリチウム電池に比べ容量の低下率が 30% 以上改善された。この理由としては、本発明の黒鉛粉末は、菱面体晶構造が低減されているとともに、Si を主とする不純物の影響が排除されたことによって、リチウムの吸蔵・放出反応に対する可逆性が、従来の炭素材料に比べ向上したためと考えられる。

【0036】また、本発明のリチウム二次電池正極活物質としては、 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の材料（但し、 x は 0 から 1 の範囲）等が、3.5 V 以上の高い放電電圧が得られ、正極自体の充放電の可逆性も優れ望ましい。

【0037】電解液としては、エチレンカーボネートに、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルの少なくとも 1 種類を加えた混合溶媒と、 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 等のリチウムを含む塩のうち少なくとも 1 種類の電解質とを行い、リチウム濃度が $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲とすることが、電解液の電気伝導度が大きく望ましい。

【0038】

【実施例】以下、本発明による実施例について図面を参考し説明する。

【0039】実施例 1

マダガスカルを産地とする鱗片状天然黒鉛を原料とし、ジェットミルによって粒径 $4.6 \mu\text{m}$ 以下まで粉碎し粉末とした。そして、これをふるい分けすることで原料粉末を得た。原料粉末の平均粒径は $8.0 \mu\text{m}$ である。引き続き、原料粉末を窒素ガス雰囲気下で摂氏 900°C または摂氏 2850°C で 10 日加熱処理した後、本発明の黒鉛粉末を得た。

【0040】本発明の黒鉛粉末及び原料粉末の結晶構造

解析は X 線回折法、不純物濃度は誘導プラズマ (ICP) 発光法によって分析した。前者の分析機器には理学電機製 RU-200、後者には日立製 P-5200 を使用した。

【0041】図 2 および図 3 に、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を線源として、管電圧 40 kV 、管電流 150 mA で測定した本発明の黒鉛粉末の X 線回折パターンを示した。図 2 は加熱処理を摂氏 900°C で行った場合、図 3 は加熱処理を摂氏 2850°C で行った場合のものである。本発明の黒鉛

粉末の X 線回折パターンには、上記いずれの加熱処理によっても、菱面体晶構造に帰属される 43.3° 及び 46.0° 付近のピークが減少することが示された。

【0042】本発明の黒鉛粉末に不純物として含有される Si 量は、加熱温度が 900°C の場合には 1140 ppm 、加熱温度 2850°C の場合には 27 ppm であった。従って、Si を除去可能な摂氏 2700°C 以上の高温で加熱処理を行った場合には、Si が取り除かれて高純度の黒鉛粉末が得られることが示された。

【0043】比較例 1

20 比較のため、粉碎していない原料黒鉛を摂氏 2850°C で加熱処理を行い、その後粉碎して黒鉛粉末を得た。このようにして得た黒鉛粉末の X 線回折パターンを図 4 に示す。図 4 から明らかなように、菱面体晶構造に帰属される 43.3° や 46.0° 付近のピークは減少していない。つまり、このような手順では、菱面体晶構造を除去できなかった。

【0044】実施例 2

該実施例 2 では、原料黒鉛をジェットミルによって $10 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した。続いて、この黒鉛粉末を硫酸と硝酸との混酸との 1 日間浸漬した。その後、蒸留水による洗浄、さらに、希薄な水酸化ナトリウム水溶液による中和を行った。このようにして得られたものを、摂氏 120°C で乾燥し、本発明の黒鉛粉末を製造した。図 5 に該実施例 2 において製造された黒鉛粉末の X 線回折パターンを示す。菱面体晶構造に帰属される 43.3° や 46.0° 付近のピークが減少していることから、菱面体晶構造が除去されたことがわかった。

【0045】実施例 3

該実施例 3 は、本発明の黒鉛粉末を電極活物質として用いて炭素電極を作製し、リチウムの吸蔵・放出容量、換言すればリチウム二次電池としての負極容量を検討したものである。

【0046】実施例 1 において製造した、加熱処理が摂氏 900°C または 2850°C である 2 種類の本発明の黒鉛粉末に、結合剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 10 wt\% 添加して、これに N-メチル-2-ピロリドンを加え混合して合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーを厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、その後 120°C で 1 時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを $8.5 \sim 9$

THIS PAGE BLANK
(USPTO)

$0 \mu\text{m}$ の範囲とした。単位面積当たりの合剤塗布量は平均 $1.0 \text{mg}/\text{cm}^2$ であり、 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$ の大きさに切り出して電極を作製した。

【0047】図6は、本電極のリチウムの吸蔵・放出容量を調べるために用いたセルを示す図である。作用極集電体30、作用極である本発明の電極31、セパレータ32、対極であるリチウム金属33、対極集電体34を重ねあわせて、セル容器35に挿入し、セル蓋36を締め付けた構成となっている。このセルには参照電極であるリチウム金属37が取り付けられている。電解液には、体積比1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、及び、六フッ化リン酸リチウムを用い、リチウム濃度 1mol/l とした。

【0048】リチウムの吸蔵・放出は、作用極と対極の間で一定電流で通電することによって繰返し行い、その時の容量を検討した。ここで、作用極の下限および上限の電位はそれぞれ0V、5Vとした。

【0049】比較例2

比較のため、比較例1で作製した黒鉛粉末を用いて実施例3と同様に炭素電極を作製し、負極容量（リチウムの吸蔵・放出量）を検討した。また、従来黒鉛粉末（実施例1における原料粉末と同じもの）を用いても同様の検討を行った。

【0050】以下に、実施例3（本発明）の電極と、比較例2（従来技術）の電極と、従来黒鉛粉末の電極との、リチウムの吸蔵・放出に関する比較結果について説明する。図7は、リチウムの吸蔵・放出を繰返し行い、それらの容量が定常状態となった第5サイクル目におけるリチウムの吸蔵・放出容量と電極電位の関係を示す図である。図7において、曲線40は実施例3において加熱処理を摂氏900度で行った黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。曲線41は、実施例3にお

* いて加熱処理を摂氏2850度で行った黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。曲線42は従来黒鉛を用いた電極の電位変化、曲線43は比較例1において処理順序を変えて作製した黒鉛粉末を用いた電極の電位変化を示している。比較例2の従来黒鉛を用いた場合（曲線42）および比較例1の黒鉛を用いた場合（曲線43）は、リチウム吸蔵容量及び放出容量が、いずれも活物質重量当たり 250mA h/g 以下であった。これに対し、本発明による実施例1の黒鉛粉末を電極活物質に用いた実施例3の場合（曲線40、41）は、リチウム吸蔵容量及び放出容量が、ともに活物質重量当たり 300mA h/g 以上であった。つまり、菱面体晶構造が少ない本発明の黒鉛粉末を用いることによって、容量の大きい負極が得られた。また、加熱処理を摂氏2850度で行った高純度の黒鉛粉末を用いた方が、リチウム吸蔵容量及び放出容量はより大きい値を示した。

【0051】実施例4

該実施例4は、本発明における加熱処理の処理時間の影響を確認することを主目的として行ったものである。

【0052】該実施例4では、基本的には、実施例1と同様にして（窒素ガス雰囲気下、摂氏2850度で、原料粉末を加熱処理）で、本発明の黒鉛粉末を得ている。但し、該実施例4では、処理時間を4時間から10日の範囲で変えている。

【0053】X線回折パターンのピーク強度から、菱面体晶構造の存在割合を求めた。また、実施例3と同様に、これらの黒鉛粉末を用いて電極を作製し、リチウム吸蔵・放出を繰返し行った。表1に、第5サイクル目におけるリチウム吸蔵・放出容量の結果を示す。

【0054】

【表1】

表1

加熱処理時間	菱面体晶構造割合 (%)	リチウム吸蔵容量 (mA h/g)	リチウム放出容量 (mA h/g)
4時間	18.2	33.2	32.0
10時間	14.6	34.5	32.5
1日	13.8	34.3	33.4
3日	11.3	35.5	33.8
5日	9.7	36.8	35.1
10日	7.1	36.5	36.0

【0055】この結果から、菱面体晶構造の存在割合が少ないほどリチウム吸蔵・放出量が増加しており、その存在割合が10%以下が特に望ましいことが分かった。

【0056】実施例5

本実施例は、円筒型リチウム二次電池である。該二次電池の基本構成を図8に示した。図8において、符号50を付したのは正極である。同様に符号51は負極、52はセパレータ、53は正極タブ、54は負極タブ、55

* は正極蓋、56は電池缶、57はガスケットを指す。

【0057】図8に示した本発明のリチウム二次電池は、以下のようにして作製した。正極活物質として LiCoO_2 、導電剤としてアセチレンブラックを7wt%，結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を5wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。

【0058】同様に負極活物質として本発明の黒鉛粉

THIS PAGE BLANK
(USPTO)

末、結着剤としてPVDFを10wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。

【0059】正極合剤を厚み25μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを195μmとした。単位面積当たりの合剤塗布量は55mg/cm²となり、幅40mm、長さ285mmの大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

【0060】一方、負極合剤は厚み10μmの銅箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを175μmとした。単位面積当たりの合剤塗布量は25mg/cm²であり、幅40mm、長さ290mmの大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0061】セパレータは、厚み25μm、幅44mmのポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/1溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

【0062】この電池を用いて、充放電電流300mA、充放電終止電圧をそれぞれ4.2V、2.8Vとして充放電を繰り返した。また、充電電流を300mAから900mAの範囲で変化させ、急速充放電を行った。

【0063】比較例3

比較のため、従来黒鉛粉末（本発明の黒鉛粉末の原料粉末と同じもの）を用いて、該実施例5と同様にリチウム二次電池を作製し、実施例5と同じ電池特性を検討した。

【0064】以下、該実施例5（本発明）と、比較例3（従来技術）とのリチウムの吸蔵・放出に関する比較結果について説明する。

【0065】図9は、リチウム二次電池の充放電を繰り返し行った際の電池の放電容量の変化を示す図である。曲線60は実施例5の放電容量を示している。曲線61は、比較例3の放電容量を示している。実施例5の場合、最高の放電容量は683mAh/gであり、200サイクル目における放電容量の最高容量に対する低下率は8.6%であった。一方、比較例3の場合、最高の放電

容量は492mAh/gであり、200サイクル目における放電容量の最高容量に対する低下率は6.3%であった。

【0066】さらに、図10に、急速充放電を行った場合の充放電電流と放電容量の関係を示す。曲線70は実施例5の放電容量を示している。曲線71は比較例3の放電容量を示している。充放電電流900mAにおいて、実施例5の場合、放電容量は573mAh/gであるのに対し、比較例3の場合、放電容量は256mAh/gであった。

これらの場合、充放電電流300mAにおける放電容量に対する容量低下率は、それぞれ16%、48%であり、本発明の黒鉛粉末を負極活性物質として用いることにより、容量低下率が30%以上改善され、本発明のリチウム二次電池は優れた急速充放電特性を有することが示された。

【0067】

【発明の効果】リチウムの吸蔵・放出反応の可逆性に優れた、粒径が100μm以下であって、結晶構造中に存在する菱面体晶構造の割合が20%以下である単一結晶性の黒鉛粉末をリチウム二次電池の負極活性物質に用いることにより、高エネルギー密度で、かつ急速充放電特性の優れたリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来黒鉛のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明の実施例1（加熱処理温度：900度）の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図3】本発明の実施例1（加熱処理温度：2850度）の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図4】比較例1において製造した黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図5】本発明の実施例2の黒鉛粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図6】実施例3及び比較例2において用いたセルを示す図である。

【図7】電極電位とリチウム吸蔵・放出容量の関係を示す図である。

【図8】本発明の実施例5で作成したリチウム二次電池を示す図である。

【図9】放電容量と充放電サイクル回数との関係を示す図である。

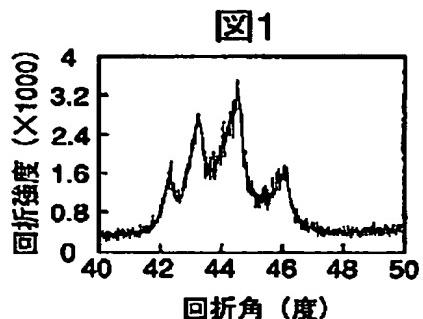
【図10】放電容量と充放電電流との関係を示す図である。

【符号の説明】

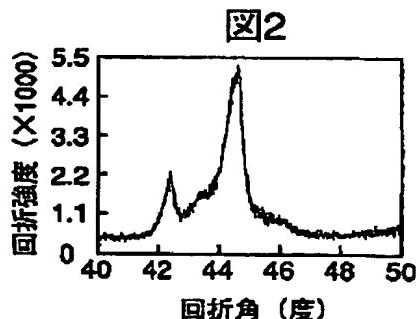
30…作用極集電体、31…作用極、32…セパレーター、33…対極、34…対極集電体、35…セル容器、36…セル蓋、37…参照電極、40, 41, 42, 43…電位変化、50…正極、51…負極、52…セパレーター、53…正極タブ、54…負極タブ、55…正極蓋、56…電池缶、57…ガスケット、60, 61, 70, 71…放電容量

THIS PAGE BLANK (USPTO)

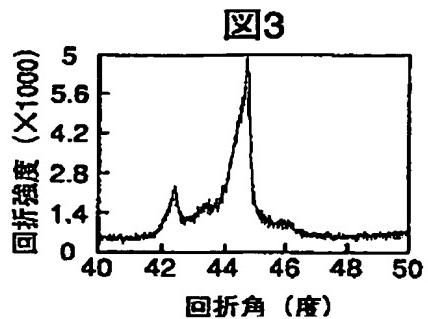
【図1】



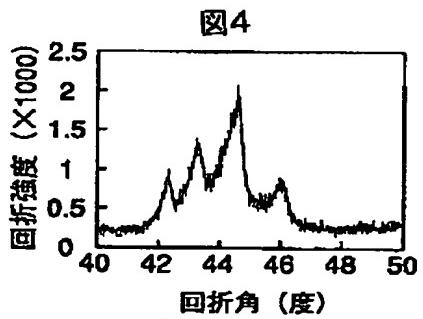
【図2】



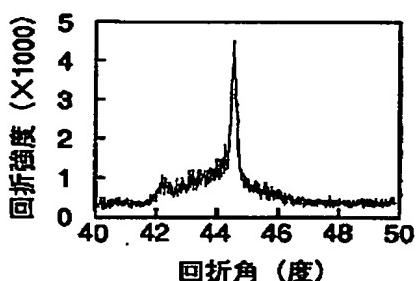
【図3】



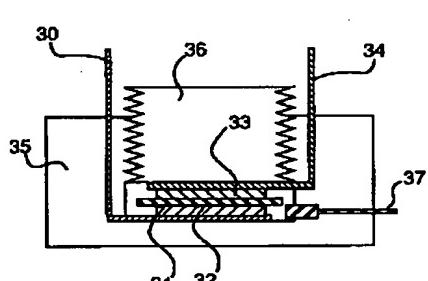
【図4】



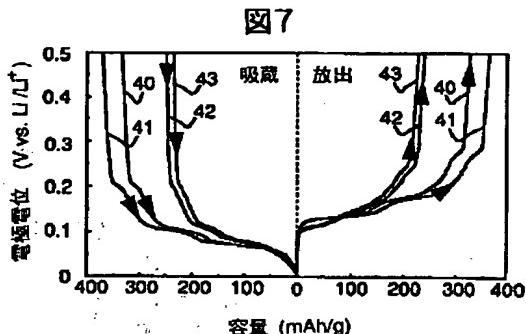
【図5】



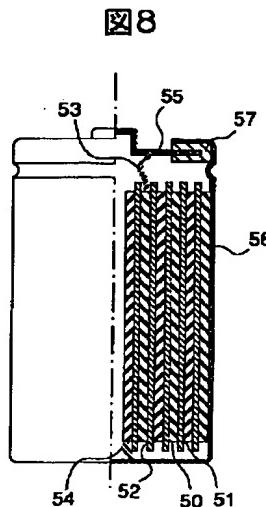
【図6】



【図7】



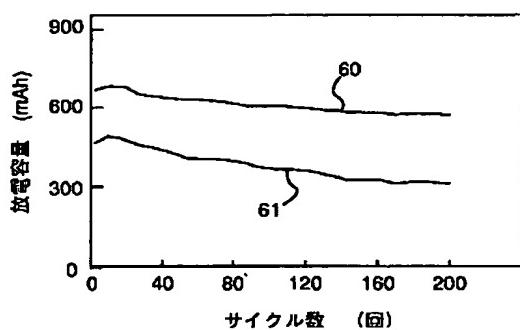
【図8】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

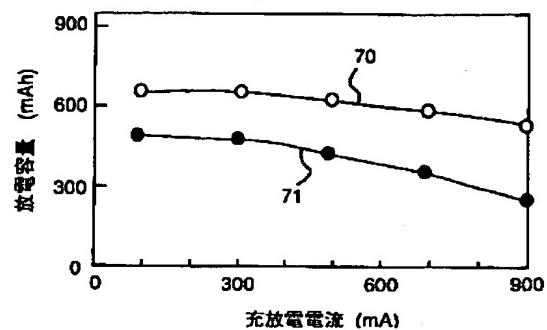
【図9】

図9



【図10】

図10



フロントページの続き

- (72)発明者 百生 秀人
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 堀場 達雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

- (72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 石井 義人
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USP TO)